

ANTIMICROBIAL GLASS AND RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2000264674 (A)

Publication date: 2000-09-26

Inventor(s): NAKADA KAZUO

Applicant(s): NIPPON SHEET GLASS CO LTD

Classification:

- international: C03C4/00; A01N59/16; C03C3/068; C03C3/095; C03C12/00; C03C13/00; C08K3/40; C08L101/00; C03C4/00; A01N59/16; C03C3/062; C03C3/076; C03C12/00; C03C13/00; C08K3/00; C08L101/00; (IPC1-7): A01N59/16; C03C4/00; C03C3/068; C03C3/095; C03C12/00; C03C13/00; C08K3/40; C08L101/16

- European: C03C12/00

Application number: JP19990066962 19990312

Priority number(s): JP19990066962 19990312

Abstract of JP 2000264674 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide antimicrobial glass having a sufficient antimicrobial property, and to provide a polystyrene resin composition which contains the antimicrobial glass and high transparency. **SOLUTION:** This borosilicate antimicrobial glass has a refractive index of 1.57-1.63, a silver (as Ag₂O) content of 0.1-5.0 wt.% and a silver-eluting rate of 0.005-5 mg/g/hr in water, when the silver particles has an average particle diameter of 10 &mu m. The glass comprises 10-50 wt.% of SiO₂, 10-54 wt.% of B₂O₃, 0-20 wt.% of an alkali metal oxide, 0-20 wt.% of Al₂O₃, 0-10 wt.% of TiO₂, 0.1-5.0 wt.% of Ag₂O, 10-25 wt.% of La₂O₃, and 10-45 wt.% of one or more kinds of compounds selected from ZnO, BaO, CaO and MgO (provided that the total content of the La₂O₃, the ZnO, the BaO, the CaO and the MgO is 35-55 wt.%).

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-264674

(P2000-264674A)

(43)公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データコード(参考)
C 0 3 C	4/00	C 0 3 C	4 G 0 6 2
	3/068		4 H 0 1 1
	3/095		4 J 0 0 2
	12/00		
	13/00		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 (22)出願日	特願平11-66962 平成11年3月12日(1999.3.12)	(71)出願人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 (72)発明者 中田 敦夫 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内 (74)代理人 100086911 弁理士 重野 剛
---------------------	--------------------------------------	--

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 抗菌性ガラス及び樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 十分な抗菌性を有した抗菌性ガラスと、これを含有した透明性の高いポリスチレン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 屈折率が1.57～1.63であり、銀をA₂Oとして0.1～5.0重量%含有し、平均粒径が10μmであるときの水への銀の溶出速度が0.05～5mg/g/hであるホウ珪酸系抗菌性ガラス。このガラス組成はSiO₂10～50重量%、B₂O₃10～54重量%、アルカリ金属酸化物0～20重量%、A₁₂O₃0～20重量%、TiO₂0～10重量%、A₂O₃1～5.0重量%、La₂O₃10～25重量%、ZnO、BaO、CaO及びMgOの1種又は2種以上10～45重量%、(ただし、La₂O₃、ZnO、BaO、CaO及びMgOの合計は35～55重量%)である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銀を含有するホウ珪酸系ガラスよりなる抗菌性ガラスにおいて、ガラスの屈折率が1.57～1.63であり、銀をAg₂Oとして0.1～5.0重量%含有し、平均粒径が10μmであるときの水への銀の溶出速度が0.005～5mg/g/hrであることを特徴とする抗菌性ガラス。

【請求項2】 請求項1において、ガラス組成が

SiO ₂	10～50重量%
B ₂ O ₃	10～54重量%
アルカリ金属酸化物	0～20重量%
Al ₂ O ₃	0～20重量%
TiO ₂	0～10重量%
Ag ₂ O	0.1～5.0重量%
La ₂ O ₃	10～25重量%
ZnO、BaO、CaO及びMgOの1種又は2種以上	10～45重量%
(ただし、La ₂ O ₃ 、ZnO、BaO、CaO及びMgOの合計は35～55重量%)	であることを特徴とする抗菌性ガラス。

【請求項3】 請求項1又は2において、粉体、フレーク及び纖維の1種又は2種以上の形態よりなることを特徴とする抗菌性ガラス。

【請求項4】 請求項1又は2において、粒径が0.1～50μmの粉体よりなることを特徴とする抗菌性ガラス。

【請求項5】 請求項1又は2において、平均厚みが0.1～30μmのフレークよりなることを特徴とする抗菌性ガラス。

【請求項6】 請求項1又は2において、纖維径が0.1～30μmの纖維よりなることを特徴とする抗菌性ガラス。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれか1項の抗菌性ガラスを0.05～10重量%含有するポリスチレン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、歯の増殖を抑制し、かつ歯を減少させる性質（以後、抗菌性という）を持つガラス、及びこのガラスを含有するポリスチレン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】銀又は銀イオンは、抗菌作用を有しているため、ホウ珪酸ガラスに銀を含有させた抗菌性ガラスが利用されている。

【0003】この抗菌性ガラスは、通常はフレーク、纖維状又は粉末の状態で樹脂製品と混ぜ合わせて使用される。この抗菌性樹脂製品の表面に水が付着すると、抗菌性ガラス中の銀が水分中に徐々に溶け出し、当該製品の表面に銀又は銀イオンが存在するようになり、当該製品

の表面は、付着した銀に対して抗菌性を示す。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の銀を含有するホウ珪酸系ガラスを練り込んだ抗菌性ポリスチレン樹脂は、抗菌性ガラスの屈折率がポリスチレン樹脂に比較して小さいため、透明性に劣る。

【0005】本発明は、ホウ珪酸系抗菌ガラスを含むポリスチレン樹脂製品の透明性を高めることができる抗菌性ガラスと、このガラスを含んだポリスチレン樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の抗菌性ガラスは、銀を含有するホウ珪酸系ガラスよりなる抗菌性ガラスにおいて、ガラスの屈折率が1.57～1.63であり、銀をAg₂Oとして0.1～5.0重量%含有し、平均粒径が10μmであるときの水への銀の溶出速度が0.005～5mg/g/hrであることを特徴とするものである。

【0007】上記ホウ珪酸系ガラスは下記の組成であることが好ましい。

【0008】

SiO ₂	10～50重量%
B ₂ O ₃	10～54重量%
R ₂ O（アルカリ金属酸化物すなわちNa ₂ O、Li ₂ O及びK ₂ Oの1種又は2種以上）	0～20重量%
Al ₂ O ₃	0～20重量%
TiO ₂	0～10重量%
Ag ₂ O	0.1～5.0重量%
La ₂ O ₃	10～25重量%
ZnO、BaO、CaO及びMgOの1種又は2種以上	10～45重量%

但し、La₂O₃、ZnO、BaO、CaO及びMgOは合計で35～55重量%である。

【0009】本発明の抗菌ガラスは、粉体、フレーク又は纖維状であることが好ましい。特に、平均粒径が0.1～50μmの粉体、平均厚みが0.1～30μmのフレーク又は纖維径が0.1～30μmの纖維であることが好ましい。

【0010】本発明の抗菌性樹脂組成物は、ポリスチレン樹脂に、かかる本発明の抗菌性ガラスを0.05～10重量%含有させたものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、以下、%はすべて重量%を表わす。

【0012】本発明の抗菌性ガラスは、Ag₂Oを含み、さらに必要に応じアルカリ金属酸化物（R₂O）、Al₂O₃及びTiO₂を含むホウ珪酸ガラスに、La₂O₃と共にZnO、BaO、CaO及びMgOの1種又は

2種以上を添加してその屈折率を高めたものであり、好ましくは上記組成にて構成される。次に、この組成が好ましい理由について説明する。

【0013】 SiO_2 は、ガラスの骨格をなすものであって、その含有量は好ましくは10~50%、特に好ましくは10~40%である。 SiO_2 の含有量が10%未満の場合は、ガラスの骨格形成が不十分となり、当該ガラス中の水可溶成分の水中への溶出を適切に抑制することができなくなる。この場合、当該ガラスが水に接触すると、銀が水中に急速に溶出し、抗菌性が短時間のうちに消失してしまう。また、銀が短時間に多量に溶出すると、樹脂組成物に変色をもたらすおそれがある。 SiO_2 が50%よりも多いと、ガラスの骨格が過度に強固なものとなり、銀の溶出速度が小さくなりすぎ、十分な抗菌作用が得られなくなる。

【0014】 B_2O_3 は、銀イオンと結合するホウ素イオンを与えるために添加する。また、本発明のガラスの水溶解性を調節し抗菌性が発現する様に銀イオンの溶出を制御する。

【0015】 B_2O_3 の好ましい含有量は10~54%であって、特に好ましくは20~50%である。 B_2O_3 の含有量が10%未満の場合は、水への銀の溶出が過度に小さくなり、抗菌性が十分には発揮されなくなる。 B_2O_3 の含有量が54%よりも多い場合は、水への銀の溶出速度が過大となり、ガラスの抗菌性が早期に消失すると共に、ポリスチレン樹脂組成物に銀に起因した変色をもたらすおそれがある。

【0016】 Al_2O_3 は、必須成分ではないが、銀イオンと結合するアルミニウムイオンを与えるために必要に応じ添加される。添加量は、0~20%、好ましくは0~10%である。

【0017】 TiO_2 は必須成分ではないが、ガラス形成のため添加できる。添加量は0~10%、好ましくは0~5%である。

【0018】なお、 Al_2O_3 が20%超の場合あるいは TiO_2 が10%超の場合には、いずれも銀の溶出速度が過度に小さくなり、十分な抗菌性が得られなくなる。また、 Al_2O_3 はガラスの融点を高める作用があり、その添加量が10%超であるとガラスの溶融が難しくなる。

【0019】 Ag_2O は抗菌性を付与するために添加する。添加量は0、1~5、0%、好ましくは0、5~2、0%である。なお、 Ag_2O が0、1%未満であると抗菌性が不十分となり、5%超であるとポリスチレン樹脂を変色させるおそれがある。

【0020】 R_2O (Na_2O 、 K_2O 及び Li_2O の1種又は2種以上)は、必須成分ではないが、ガラスの安定性を上げるため及び水溶解性の調節のために必要に応じ0~20%特に好ましくは0~10%の範囲で添加される。

【0021】 La_2O_3 、 ZnO 、 BaO 、 CaO 、 MgO は上記の通りいずれも屈折率を高めるために添加される。

【0022】一般にガラスの屈折率は、 PbO を添加すれば容易に上げることができるが、生産時における鉛化合物の取り扱い及び製品中の鉛化合物の安全性等については問題がある。これに対し、 La_2O_3 等は、化学的に安定な化合物であり、安全性については問題ない。但し、ガラスの屈折率の上昇には鉛ほどの効果はなく、また La_2O_3 は鉛に比較し非常に高価なため経済性を考え添加量を抑える必要がある。 La_2O_3 10~25%と共に、 ZnO 、 BaO 、 CaO 及び MgO の1種又は2種以上10~45% (ただし La_2O_3 、 ZnO 、 BaO 、 CaO 及び MgO の合計で35~55%) を含有することにより、ポリスチレン樹脂に近い屈折率が得られる。

【0023】 La_2O_3 の特に好ましい添加量は10~20%である。 ZnO 、 BaO 、 CaO 及び MgO の1種又は2種以上の好ましい添加量は15~30%である。

【0024】 La_2O_3 、 ZnO 、 BaO 、 CaO 及び MgO の合計量は35~50%であることが特に好ましい。

【0025】一般にガラスの抗菌性については、銀イオンの溶出が非常に重要な因子である。すなわち、銀イオンの溶出が小さい場合、抗菌性は発現しない。この銀イオンの溶出量は、平均粒径が10 μm のときの水への溶出速度が0、005 mg/g/hr以上ないと抗菌性が十分には発現しない。なお、mg/g/hrとは、1時間当たりに1 gの抗菌性ガラスから溶出する銀の量である。また、溶出速度が5 mg/g/hrよりも大きくなると、抗菌性は十分に発現するが銀によるポリスチレン樹脂成形品の変色が大きくなる。この銀イオンの水への溶出速度を0、005~5、0 mg/g/hrに調節することにより、抗菌性及び成形品変色防止のバランスの取れたポリスチレン樹脂成形品を得ることができる。この銀イオンの溶出速度は、ガラス組成及びガラス中の Ag_2O 量を調節することにより達成できる。

【0026】ポリスチレン樹脂の屈折率が約1.6であるため、ガラスの屈折率を1.60±0.03の範囲にすることにより透明性の良好な抗菌性ガラス含有ポリスチレン樹脂成形品が得られる。

【0027】本発明の抗菌性ガラスは、抗菌性及び透明性のいずれにも優れたポリスチレン樹脂成形品を与えるものである。

【0028】本発明のガラスは、粉末状、フレーク状又は繊維状の形態にてポリスチレン樹脂と複合されることが好ましい。なお、銀が溶出し易いところから、特に粉末状またはフレーク状であることが好ましい。

【0029】粉末状とする場合、ガラス粉末の粒度は、平均粒径が0、1~50 μm 、特に1~25 μm であることが好ましい。平均粒径が50 μm より大きいと、ガ

ラスの粉末を樹脂に均一に分散させることが難しい。ガラスの平均粒径が0.1 μm よりも小さい場合、粉碎コストが過大となる。

【0030】ガラスをフレーク状とする場合は、ポリスチレン樹脂中に均一に分散させ易くなるために、長径10~1000 μm 、厚み0.1~30 μm とすることが好ましい。

【0031】ガラスを纖維状とする場合も、同様にポリスチレン樹脂中に均一に分散させ易くするために、纖維径0.1~30 μm とすることが好ましい。また、纖維の長さは、ショップドストランドの場合は1~50m、ミルドファイバーの場合は10~500 μm が好ましい。

【0032】この粉末状、フレーク状又は纖維状のガラスとポリスチレン樹脂とを混合する方法に特に制限はなく、必要に応じポリスチレン樹脂を加熱及び/又は加圧した状態で該ガラスを混合すれば良い。

【0033】このガラスは、ポリスチレン樹脂中に0.05~10%、好ましくは0.1~5%、特に好ましくは0.2~2%含有される。ガラスの配合率が0.05%未満であると樹脂の抗菌性が不十分となり、10%超であると抗菌性のより以上の効果が期待できないため、コスト高になる。

【0034】

【実施例】以下に実施例及び比較例について説明する。なお、以下の実施例と比較例で製造されたガラス粉末及びそれを含有するポリスチレン樹脂組成物について、以下の測定、判定方法及び判定基準によってその性能を判断した。

【0035】(1) ポリスチレン樹脂組成物の抗菌性の性能判定

(a) 使用する菌株の種類

大腸菌 : IFO 3972

黄色ブドウ球菌 : IFO 12732

(b) 抗菌性的判定

銀等無機抗菌性研究会制定

“抗菌加工製品の抗菌力試験法1(1996年度追補版)”

(c) 判定基準

抗菌性的判定基準は、下記表1に記載する。

【0036】ここで表1の $\log D$ とは、“抗菌加工製品の抗菌力試験法1(1996年度追補版)”による結果において、培養後の生菌数Dを常用対数で示した値である。

【0037】(2) 透明性の判定

(a) 判定方法

抗菌ガラスの屈折率を測定した。測定法は、液浸法による。

【0038】(b) 判定基準

判定基準を表1に示す。

【0039】

【表1】

判定	○	×
抗菌性	$\log D \leq 2$	$2 < \log D$
屈折率	$1.57 \leq Nd \leq 1.63$	$Nd < 1.57, Nd > 1.63$

【0040】(3) 銀の水溶出量

蒸留水100ml中に、本発明の水溶解性ガラス約1gを精秤した後投入し、1時間攪拌する。その後、細孔径0.80 μm のフィルターで沪過し、その沪液について原子吸光分光法にて銀の定量を行った。

【0041】(実施例1~13、比較例1~3)表2、3に示す組成のガラスの原料を電気炉にて1400~1500°Cで2時間溶融した後、冷却してガラスとし、ボールミルにて粉碎し平均粒径10 μm のガラス粉末を得た。

【0042】各ガラス粉末を用いて、液浸法により屈折率を求めた。また、Ag溶出量も求めた。

【0043】上記のガラス粉末を市販のポリスチレン樹脂にシリンダー温度210°Cの押し出し成形により練り込み(なお、表2、3の通り、ポリスチレン樹脂99.5重量部に対しガラス0.5重量部の割合で混合した)、次いでシリンダー温度210°Cの射出成形により60mm×60mm×3mmの成形板を作製した。この成形板を用いて抗菌性を評価した。

【0044】表2、3に示すように、実施例1~13の抗菌ガラスはいずれも屈折率が1.57~1.63の範囲にあり、これを練り込んだポリスチレン樹脂は十分な抗菌性を有している。これに対し、比較例1~3のガラスはいずれも屈折率が1.57~1.63の範囲外である。なお、比較例1はLa₂O₃とBaOとの合計が30%であり、屈折率が過度に低い。比較例2はLa₂O₃とBaOとの合計が60%であり、屈折率が過度に高い。比較例3はLa₂O₃が30%であり、屈折率が過度に高い。また、比較例2のものは、ガラス配合ポリスチレン樹脂の抗菌性も不十分である。

【0045】

【表2】

成分	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
La ₂ O ₃	10.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	25.0	25.0	10.0	10.0
BaO	25.0	20.0	20.0					30.0	45.0	20.0
CaO				20.0						10.0
MgO					20.0					
ZnO						20.0	10.0			
SiO ₂	17.0	19.0	17.0	17.0	17.0	17.0	20.0	17.0	17.0	17.0
B ₂ O ₃	40.9	35.9	35.0	35.0	35.0	35.0	34.0	25.0	18.0	35.0
Al ₂ O ₃	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		5.0	5.0	5.0
Na ₂ O	2.0				2.0	2.0	10.0	2.0	2.0	2.0
K ₂ O			2.0							
Li ₂ O				2.0						
Ag ₂ O	0.1	0.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
TiO ₂										2.0
屈折率	1.58	1.58	1.61	1.61	1.58	1.59	1.57	1.62	1.63	1.60
○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Ag溶出率 (mg/g/hr)	0.035	0.007	0.0/3	0.093	0.055	0.054	0.105	0.082	0.150	0.211
ポリスチレン樹脂 (%)	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
抗菌ガラス (%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
抗菌性										
大腸菌	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
黄色 ブドウ球菌	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0046】

【表3】

成分	実施例			比較例		
	11	12	13	1	2	3
La ₂ O ₃	10.0	10.0	10.0	10.0	20.0	30.0
BaO	20.0	20.0		20.0	40.0	20.0
CaO			20.0			
MgO	10.0		10.0			
ZnO		10.0				
SiO ₂	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0
B ₂ O ₃	35.0	15.0	25.0	45.0	15.0	25.0
Al ₂ O ₃	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Na ₂ O	2.0		2.0	2.0	2.0	2.0
K ₂ O		2.0				
Li ₂ O						
Ag ₂ O	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1	1.0
TiO ₂						
屈折率	1.58	1.59	1.59	1.55	1.66<	1.65
○	○	○	○	×	×	×
Ag溶出率 (mg/g/hr)	0.12	0.08	0.07	0.31	0.003	0.03
ポリスチレン樹脂 (%)	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
抗菌ガラス (%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
抗菌性						
大腸菌	○	○	○	○	×	○
黄色 ブドウ球菌	○	○	○	○	×	○

【0047】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば十分な抗菌性を有する抗菌性ガラスが提供されると共に、この抗菌

性ガラスを含有した透明性の高いポリスチレン樹脂が提供される。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 0 8 K	3/40	C 0 8 K	3/40
C 0 8 L	101/16	A 0 1 N	59/16
// A 0 1 N	59/16	C 0 8 L	101/00

F ターム(参考) 4G062 AA05 AA09 AA10 AA15 BB05
 DA04 DA05 DB01 DB02 DB03
 DB04 DC04 DC05 DC06 DD01
 DE01 DE02 DE03 DE04 DE05
 DF01 EA01 EA02 EA03 EA04
 EA10 EB01 EB02 EB03 EB04
 EC01 EC02 EC03 EC04 ED01
 ED02 ED03 ED04 ED05 EE01
 EE02 EE03 EE04 EE05 EF01
 EG01 EG02 EG03 EG04 EG05
 FA01 FB01 FB02 FB03 FC01
 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01
 FJ01 FK04 FL01 GA01 GA10
 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01
 HH03 HH04 HH05 HH07 HH09
 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20
 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10
 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10
 MM15 NN40 PP14
 4H011 AA02 BA01 BB18 BC18 BC20
 DA02 DA03 DA10 DC05 DG16
 DH02
 4J002 BC021 DE097 DL006 FA016
 FA046 FB076 FB297 FD186
 FD187